

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月29日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：平成21年度～平成23年度

課題番号：21540238

研究課題名（和文） 星間分子の遠赤外域探査に備えた分子・イオンの高精度遠赤外分光

研究課題名（英文） High precision far-infrared spectroscopy of molecules and ions preparing for the future detection of interstellar species in the far-infrared region

研究代表者

松島 房和 (MATSUSHIMA FUSAKAZU)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：40142236

研究成果の概要（和文）：

すでに始まっている国際的な星間分子観測プロジェクト（ALMA, SOFIA, Herschel など）における遠赤外域のスペクトル研究を地上の実験室で支えるために、世界で唯一6テラヘルツまで調べられる富山大学の遠赤外分光計を用いて、分子や分子イオンの回転遷移の周波数を数十kHzの精度で精密に測定した。H₂D⁺, NH₃, N₂H⁺, H₂F⁺, などの測定を行った。とくにH₂F⁺の測定値はこのイオンの探査発見に欠かせないものである。

研究成果の概要（英文）：

Rotational transition frequencies of molecules and molecular ions were measured precisely with an accuracy of several tens of kHz by using far-infrared spectrometer in Toyama University. Measured species were H₂D⁺, NH₃, N₂H⁺, and H₂F⁺. Obtained spectral data supports the far-infrared investigations in several international research projects of interstellar species (such as ALMA, SOFIA, Herschel). Our data of H₂F⁺ will play an important role in searching for this species in space.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：天文学・天文学

キーワード：テラヘルツ、遠赤外、電波天文学、分子イオン、分光学

1. 研究開始当初の背景

電波天文学は従来のマイクロ波領域の観測からより高周波の遠赤外領域へと進展しつつある。実際、今後数年の間に ALMA, SOFIA, Herschel らの観測プロジェクトからは遠赤外域の膨大なスペクトルデータがもたらさ

れるはずで、これを支えるための実験室分光の役割は大きい。

電波天文で必要とされるスペクトルデータは、電波源の運動によるドップラーシフトまで考慮できるものでなくてはならず、従って、テラヘルツ域でも数十キロヘルツ程度の

周波数精度が要求される。

一方、最近のテラヘルツ光源の進展は目覚ましいものの、非破壊検査や、薬物の指紋スペクトルの検出を最終目標とした光源開発が主流であるためか、周波数測定精度の点からみるとまだまだ電波天文からの期待に答えられるような高精度の分光測定を可能とするものは見当たらない。

これに対し、われわれは、90年代はじめに炭酸ガスレーザーの差周波を利用した波長可変のテラヘルツ(遠赤外)分光計を製作し、6THzまでのテラヘルツ域を測定対象として分子スペクトルの周波数をマイクロ波分光と同程度の高精度で測定できることを示してきた。少なくとも現在3THzをこえるテラヘルツの領域でキロヘルツの精度の測定ができるのはわれわれの分光計のみであるといっても過言ではない。

2. 研究の目的

電波天文で必要とされるスペクトルデータは、電波源の運動によるドップラーシフトまで考慮できるものでなくてはならず、従って、テラヘルツ域でも数十キロヘルツ程度の周波数精度が期待される。このような要請に答えられるデータを採集できることが、我々の分光装置の特徴である。われわれの分光計を用いて、星間化学に関連する分子や分子イオンの回転スペクトル線を対象に、それらの周波数を数十kHzの精度で精密に測定することにより、間近に迫った遠赤外電波天文に備えた良質の分光データを確保する。

測定対象として興味ある星間分子・イオンには以下のようなものがある。

(1) 分子イオンの回転スペクトル

水素原子を含む分子イオンとしては、 H_3^+ イオンの同位体(H_2D^+ , D_2H^+)、アンモニアとiso electronicな H_3O^+ イオン、HCNとiso electronicな N_2H^+ などが対象となる。宇宙空間の物質進化を調べる上で、 H_3^+ イオンおよびそのD化物は多くの星間分子の基になる重要な物質である。我々の測定により、これらイオンの回転スペクトルの周波数は2桁から3桁程度改良する事ができ、分子のエネルギー構造の計算方法に関する諸説に対しても、試金石の役割をはたすデータが提供できる。

(2) ねじれ振動による分子の遠赤外スペクトル

メタノールに代表されるような内部回転自由度のある分子はこれに起因するねじれ振動のバンドを持ち、遠赤外域のスペクトルを豊富にもつため、星間分子スペクトルでもいわゆる『雑草』として大量に現れるはずである。このバンドの周波数を精密かつ系統的に測定できれば、分子のハミルトニアン記述に必要な多くのパラメーターを決定するこ

とができ、膨大な数になるであろう『雑草』スペクトル線の周波数を、計算によって予測し処理することを可能にすることができる。(3) 高振動励起状態分子(とくに水分子)の回転スペクトル

1995年に太陽黒点付近のスペクトルに水分子の高振動励起状態の回転スペクトルが発見されて以来、この分子の励起状態の研究は実験でも理論でも盛んになっている。我々は振動基底状態の分光を端緒に、これまで 2000cm^{-1} 付近の2振動第1励起状態における回転遷移の測定まで進めてきた。さらにその後、交流放電を利用してさらに高励起状態の分子を生成する方法を試験し、一気に 6000cm^{-1} あたりの回転スペクトルを検出する事に成功した。従来、試料炎をフリーエ分光するという方法でとられてきたスペクトルであるが、我々の分光計を用いることにより、周波数精度の高いデータが得られるはずである。また、水分子は遠心力歪みの大きな分子として、分子の理論でも沢山の計算方法が試行されているが、これらの理論開発にとっても本研究のデータが、試金石的役割をはたすはずである。

3. 研究の方法

我々の用いる波長可変遠赤外分光計は、図1のように2本の炭酸ガスレーザーの差周波を基にしたものである。

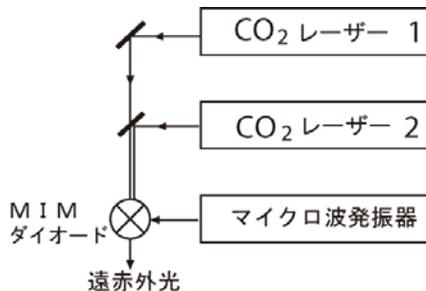


図1. 波長可変遠赤外分光計の原理

MIMダイオードと呼ばれる点接触型の非線形素子を利用して、周波数の良く知られている炭酸ガスレーザーの発振線2本の差周波をとる。さらに、周波数の変えられるマイクロ波源を加えてサイドバンド光を発生させ、周波数可変の遠赤外光を得る。光源のパワーは百nW程度で小さいが、6THzまでの分光ができる。中性分子については、この分光装置に簡単な試料セルをつけるだけで測定が可能である。測定する分子イオンの生成には、グロー放電型の放電セルを用いるか、より低電流で使えるextended negative glow型の放電試料セルを用いる。

この分光計を以下のような手順で改良を加えつつ、各種の分子・イオンについて分光

測定を進める。

(1) 交流放電イオン生成セルの電源とガスフローコントロールの整備

吸収強度の強い分子イオンでは、extended negative glow 方式の放電セルが効率良く、高価な同位体ガスを低圧で使用して測定ができる。しかし生成数の少ないイオン分子に対しては、数十 Pa 程度の比較的高い圧力で混合した気体試料を材料にして放電を行わなければならない。その際、交流の高圧電源で放電させ、交流電圧によるイオンの速度変化を利用した検出法をとることによりイオンを高感度で測定することができる。この方法でこれまでさまざまなイオン分子の測定を行ってきたが、交流放電用の昇圧トランスを駆動するためにこれまで使用してきたアンプが劣化して測定に支障をきたすようになってきた。そこで、まずこの放電用のオーディオアンプを新調する。さらに、イオン生成の最適条件となるガスの流量を維持するためにマスフローコントローラーを導入する。

(2) H_2D^+ および D_2H^+ イオンの分光測定

H_2D^+ についてはこれまでにわれわれの分光計で $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$, $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$, $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$, $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ 線の 4 本のスペクトル線を観測している。最後の線は天文観測の測定と比較し得る重要な線である。さらに測定できそうな線を測るとともにもう一つの同位体 D_2H^+ についても測定を進める。

(3) N_2H^+ および H_3O^+ イオンの分光測定

これまで extended negative glow 放電型のセルでよく見えている N_2H^+ イオンのスペクトルを多数測定し周波数テーブルを補完する。また、このイオンの測定を利用して extended negative glow 型放電セルの放電条件、ガス流量・混合比などの条件についてそれらの最適値を探る。

アンモニア分子と同じ電子配置の H_3O^+ イオンは、代表的な星間分子イオンである。遠赤外域で 1-2 桁改善された精密な周波数を得ることにより一層信頼度の高い分子定数が得られる。ケルン大学の分光データベースによると、我々の測定対象の 6THz までの領域に数十本の予想周波数が載せられている。

(4) 水分子の高振動励起状態の回転遷移の検出と周波数測定

太陽黒点付近のスペクトルに水分子の高振動励起状態の回転スペクトルが発見されて以来、この分子の励起状態の研究は実験でも理論でも盛んになっている。本研究では交流放電を利用して高振動励起状態の分子を生成しその純回転遷移を測れることを示してきたので、可能な限り多数の回転遷移について周波数を精度良く測定する。

(5) 内部回転自由度を持つ分子のねじれ振動-回転遷移の検出と周波数測定

メタノールを手始めに測定を行う。

また、蟻酸メチル分子なども富山大学のマイクロ波測定実験を補強する重要な測定として優先する。

(6) その他星間分子として重要な分子の遠赤外スペクトル測定

NASA のグループとの共同実験として、星間分子として重要なアンモニアのスペクトルを測定する。

4. 研究成果

(1) 実験装置の改良と補修

生成数の少ないイオン分子を試料とする分光測定では、グロー放電型のセルにおいては、数十 Pa 程度の比較的高い圧力で混合した気体試料を材料にして交流放電によりイオンを生成する。その際に必要な交流増幅用のアンプを旧来のものより大きなパワーのものに変えることにより、水素を主とする試料の場合でも余裕を持って実験ができるようになった。

主として extended negative glow 型放電セルでは、少量のガスを圧力変動なく安定に流す必要がある。マスフローコントローラーを導入して、適当な積算時間のあいだ安定にガスの供給ができるようになり、より微弱な信号の検出ができるようになった。

さらに、いくつかのイオン種の生成では高速な排気が必要なものがあるので、排気速度を上げるために径の大きな排気管を使用し、かつポンプからの振動が測定系に伝わりにくくように工夫をこらした排気系を設計製作した。これにより、排気速度は 5 倍程度向上した。

なお、初年度の交流アンプ購入により計画当初の主な備品購入は済んでいたが、そのあとに 20 年来使用してきたレーザー電源が故障した。古い機種のため修理ができず、校費の借用により新しいものを購入した。電源の交換によって特に分光計の特性が悪くなるようなことはなかった。

(2) H_2D^+ イオンの成果まとめ

測定された H_2D^+ イオンの測定結果をまとめた。成果は、Journal of Molecular Spectroscopy 誌に掲載された。

(3) NH_3 分子の測定と成果公表、

当初 2 年度目に測定を進める予定であった NH_3 分子は、前倒して 1 年目から実験を進め初年度で測定の大半を済ませてしまうことができた。この測定は米国ジェット推進研究所 (JPL) やドイツ、フランスの研究所との共同研究であり、来るべき遠赤外天文学において、宇宙の物理環境を探る際の有効な分子である NH_3 分子の基本的な分光データを提供するものである。我々のデータをとりいれた論文が JPL の研究者の取りまとめにより Journal of Chemical Physics 誌に公表された。

(4) CH^+ イオン, N_2H^+ イオンの分光と, extended negative glow 放電セルの特性評価

星間分子イオンとして注目される CH^+ イオンの信号を探しているうちに、このイオンの線がなかなか検出できない理由のひとつとして使用している extended negative glow 型放電セル中のイオンの温度が想像以上に低いのではないかと推測された。そこで、信号のよく見えている N_2H^+ イオンのスペクトル線の大きさを系統的に調べて、イオンの温度を求めた。その結果、extended negative glow 放電セルでは回転温度が約 130K 程度となり、放電管の冷却に用いている冷媒の液体窒素の温度に近いことがわかった。通常のグロー放電セルにおいては、液体窒素で冷却を施しても、生成されるイオンの温度は 500K ぐらいであるので、これに比べると非常に低温のイオンが生成されていることになる。原因としては、extended negative glow 放電セルでは気体の圧力がグロー放電型のセルに比べて 2桁ほど低く、管壁で液体窒素温度に冷やされた希ガスがそのまま管の中心部分まで飛来することができ、生成されたイオンを衝突により冷やすのではないかと推測している。今後さまざまなイオン種について分光実験を行ううえで大事な知見であるので、ギリシャで開かれた星間分子関連の国際会議をはじめとして、3つの国際会議招待講演で報告を行った。

(5) H_2F^+ イオンの分光

星間空間には Cl と同程度の F 原子があり、 H_2Cl^+ イオンがすでに見つかっていることから、 H_2F^+ イオンも近いうちに発見されると期待されているが、その探査のための周波数がまだ精度良く求まっていなかった。そこで、当初の計画には入っていなかったこのイオンの測定を急遽行うことにした。カナダの Waterloo 大学、岡山大学との共同研究でこのイオン分子の回転スペクトルを検出し、図 2 の太い矢印で示される 7本の回転遷移についてその周波数を正確に決定した。

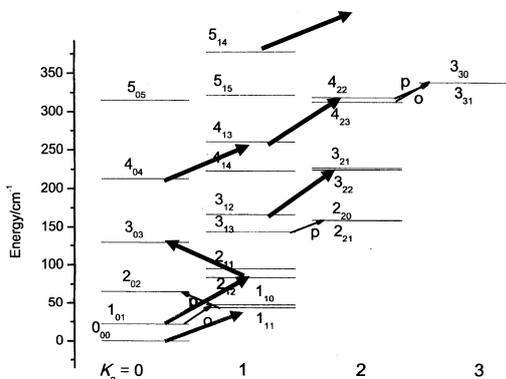


図 2. 測定した H_2F^+ の回転遷移。太い矢印が今回の測定。細い矢印はカナダのマイクロ波分光計による測定。

H_2F^+ イオンはオルソとパラの 2種の核スピン異性体に分けられる。オルソ異性体のもっとも低い準位からの回転遷移はカナダのマイクロ波分光計で測定されていたが、今回、このイオンの最も低いエネルギー準位 0_{00} (パラ異性体)からの遷移 $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ の周波数を図 3 のように測定できた。

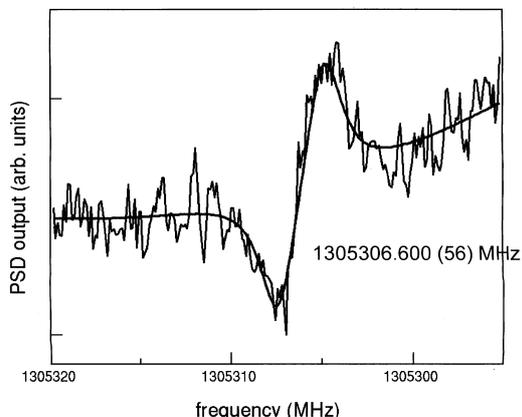


図 3. 最も低いエネルギー準位からの遷移 $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ の回転スペクトル線 (微分形)。滑らかな曲線はフィッティングによる計算値。決定した中心周波数が記入してある。

星間空間では分子の温度が低いため、電波天文観測では、もっともエネルギーの低い準位に関係した上図のスペクトル線が検出される可能性が大きい。われわれの測定値を基にして、近い将来、遠赤外域の天文観測により H_2F^+ イオンが発見されるであろうと期待している。この測定に基づいた分子定数などの解析を進めて、現在、公表論文を作成中である。

(6) 放電管用ガラス多重セルの簡便な製作法の開発

放電管の内部は気体の放電によるスパッターで汚れや損傷が進み、それがイオン分子の生成効率に大きく影響する。損傷の進んだ管を交換する際に高度なガラス細工の技術者の助力が必要であるが、近年、技術者任用には厳しい状況がある。また、外注では多数のセルの準備に膨大な費用がかかる。そこで、ガラス細工の部分の極力少ないセルを考案した。この方式のセルでは水冷はもちろん、液体窒素冷却のセルでも容易に製作でき、しかも破損汚損したガラス部分だけを即座に置き換えられることから、実験をする際に非常に都合がよい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① S. Yu, F. Matsushima, K. Kobayashi 他 8 名, "Submillimeter-wave and far-infrared

spectroscopy of high-J transitions of the ground and $v_2=1$ states of ammonia”, Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 133, 174317-1-14 (2010), 査読あり

②F. Matsushima, K. Kobayashi, M. Moriwaki, “Frequency measurement of pure rotational transitions of D_2O using tunable terahertz spectrometer”, Journal of Physics: Conference Series, vol.185, 012028-1-4 (2009), 査読あり

③T. Yonezu, F. Matsushima, Y. Moriwaki 他 2 名, “THz spectroscopy of H_2D^+ ”, Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 256, 238 - 241 (2009), 査読あり

[学会発表] (計 23 件)

①F. Matsushima, K. Kobayashi, M. Moriwaki, T. Amano, “Terahertz spectroscopy of molecular ions using Evenson-type spectrometer”, 31st international symposium on free radicals, (招待講演) July 26, 2011, Port Douglas, Australia

②F. Matsushima, K. Kobayashi, M. Moriwaki, 他 3 名 “Frequency measurement of terahertz lines of free radicals and ions using Evenson-type tunable spectrometer”, Spectroscopic signatures of molecular complexes/ions in our atmosphere and beyond (招待講演) Feb. 7-10, 2012, Varanasi, India

③ F. Matsushima 他 3 名 “Terahertz spectroscopy of ionic molecules using Evenson-type light source and extended negative glow discharge cell”, The 4 th International Workshop on Far-Infrared Technologies 2012, March 8, 2012, Fukui, Japan

④白石哲朗, 松島房和, 森脇喜紀, 小林かおり, 他 4 名, 「遠赤外領域における H_2F^+ の分光測定」, 日本物理学会年会, 2012 年 3 月 27 日, 宝塚市

⑤白石哲朗, 小林かおり, 森脇喜紀, 松島房和, 「遠赤外域における NH_3 回転遷移周波数の精密測定」, 日本物理学会分科会, 2011 年 9 月, 富山市

⑥F. Matsushima, “Frequency measurement of terahertz lines of astronomically interesting molecules and ions” (招待講演), Spectroscopy of Molecular Ions in the Laboratory and in Space 2010, Oct. 5, 2010, Kos isand, Greece

⑦小山, 松島 他 5 名, 「高精度分光へ向けての CaH^+ の生成と空間捕捉」, 日本物理学会秋季大会 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学、大阪

⑧白石, 松島 他 2 名, 「遠赤外域における NH_3 回転遷移周波数の精密測定」日本物理学会

秋季大会、2010 年 9 月 26 日, 大阪府立大学、大阪

⑨F. Matsushima, M. Moriwaki 他 2 名, “THz spectroscopy of H_2D^+ ”, 64th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 23, 2009, Ohio State Univ., Columbus, Ohio, USA

⑩ F. Matsushima, “High precision spectroscopy of molecules and ions using a terahertz source based on the difference frequency of CO_2 lasers”, 日本分光学会テラヘルツ分光部会国際シンポジウム, 2009 年 10 月 22 日, 福井大学

⑪ F. Matsushima, “Precise terahertz spectroscopy of interstellar molecules and ions”, International workshop on spectroscopic signatures of molecular complexes/ions in our atmosphere and beyond (招待講演), Feb. 2, 2010, Banaras Hindu Univ., Varanasi, India

⑫F. Matsushima, M. Moriwaki 他 3 名, “Frequency measurement of pure rotational transitions of molecular ions important in interstellar chemistry”, The 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves, Sept. 21, 2009, Busan, Korea

⑬松島房和, 森脇喜紀 他 3 名, 「分子イオンの純回転遷移のテラヘルツ分光」, 第 9 回分子分光研究会, 2009 年 5 月 15 日, 富山大学

[図書] (計 1 件)

①松島房和, 小林かおり (分担), 「原子分子物理学ハンドブック」, pp.132-157, 朝倉書店 (2012)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松島 房和 (MATSUSHIMA FUSAKAZU)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号: 40142236

(2) 研究分担者

森脇 喜紀 (MORIWAKI YOSHIKI)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号: 90270470
小林 かおり (KOBAYASHI KAORI)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准教授
研究者番号: 80397166